

キンヒドロン電極法に依る自然狀態に於ける

土壤の水素イオン濃度測定法に就て

第二報 改良電極部裝置に就て

農學博士 板野新夫

農學士 辻康彦

緒言

土壤の水素イオン濃度を自然の儘の狀態並びに水分含量の下に測定する事は、作物栽培上最も合理的なる方法と考へられる。

曩に著者等は此の見地より、測定裝置並びに方法等に對する研究を行ひ、其等の結果を報告したのであるが⁽²⁾、今回更に取扱ひを簡便にし、測定を容易ならしむる爲に、著者(板野)により電極部を改良したるが故に、以下に裝置、測定法及び之による測定結果を報告する事とする。

實驗之部

(1) 測定裝置

キンヒドロン電極法に依る自然狀態に於ける土壤の水素イオン濃度測定法に就て

測定装置を示せば寫眞Ⅰの如くである。

圖中にてC——電極部先端を覆ふ Cap.

S——土壤堅きに過ぐる際像め穴を穿つに用ひる Stick.

E——エボナイト製圓筒にて内部にカロメル半電池及Kに通ずる飽和KCl連絡管を包む。

P——白金線を捲き付けたる白金電極部。

K——飽和KClを浸潤せしめたコルクの露出部であつて土壤中に挿入したる際E中のカロメル半電池と白金電極部とを連絡せしむ。

T₁及びT₂——各カロメル半電池及び白金電極に接続せるターミナル。

(Ⅱ) 測定法

測定装置の太要は寫眞Ⅰに示す如くであつて、寫眞中の符號は次の如くである。

A——板野式携帯用水素イオン濃度測定器

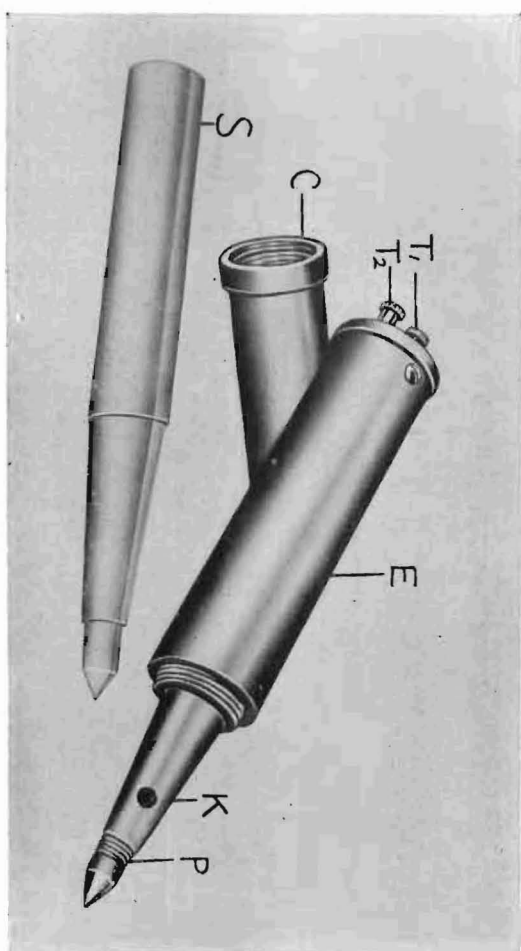
B——電極部Cのターミナルを電位差計Aのターミナルに連結すべき各一〇〇米の長さを有するゴムにて被覆せる二本の電線

C——寫眞Ⅰに詳細に示したる電極部

測定に當つては、寫眞の如く被覆電線的一端を電位差計Aのターミナルに、他端を電極部Cのターミナルに連結す。

次に測定せんとする地點の表土二—四糎を除去したる後、電極部先端の白金電極に Quinhydrone paste を平均に塗附

寫真 I 改良電極部



寫眞Ⅱ Profile の PH 測定實況



第一表 緩衝液及び土壤懸濁液に對する測定

供試液	E. M. F. (v)		PH	
	K-type	N-type	K-type	N-type
緩衝液 No. 1	0.2852	0.2853	2.02	2.92
2	0.2494	0.2501	3.54	3.53
3	0.1979	0.1979	4.43	4.43
4	0.1349	0.1356	5.53	5.52
5	0.0717	0.0733	6.62	6.60
6	0.0333	0.0341	7.29	7.27
土壤懸濁液	0.0672	0.0674	6.70	6.70

し、 Na_2CO_3 飽和溶液を以て濕したコルクの露出せる部分が寫眞 I (K) 充分没する程度に土壤中に挿入す。此の際あまりに土壤の堅き場合は S (寫眞 I) によつて豫め穴を穿ち、白金電極部の挿入に便ならしむる事が必要である。

以上に依り操作を終り、常法の如くして電位差計により電極部の電動力を測定す。別に同地點に寒暖計を挿入して溫度を測り、電動力の價に對する溫度の補正をなして PH 價を算出す。

(II) 測定結果

(1) 緩衝液及び土壤懸濁液に對する測定結果

豫め緩衝液及び土壤懸濁液の PH 價を上述の電極に依つて測定し、此の價を *Normal* の K-type 電位差計によつて從來の如くキンヒドラン電極法により測定せる結果と比較すれば第一表の如くである。新らしき電極を假に以下 N-type と記す)

即ち從來のキンヒドラン電極法による測定値と比較し、何れも極めて正確に一致せる事を認める事が出来る。

(2) 水田土壤に對する測定結果

稻刈を終りたる研究所圃場の水田土壤に就て、二平方米毎に連續一〇地域を取り、各其中央部の地點の水素イオン濃度を上述の如く自然狀態にて測定し、別に同地點の土壤を採取し、其儘の新鮮狀態及び風乾せる狀態に

て從來の如く懸濁液を作つてPH價を測定した。

自然状態にて測定せるPH價及び之より平均PH價、標準偏差を算出して表示すれば次の如くである。(第二表)

第二表 永田土壤に對する測定結果

No.	E.M.F. (m.v.)	PH	D	D ²
1	145	5.35	-0.03	0.0009
2	126	5.68	+0.30	0.0900
3	136	5.51	+0.13	0.0169
4	146	5.34	-0.04	0.0016
5	144	5.37	-0.01	0.0001
6	135	5.53	+0.15	0.0225
7	148	5.30	-0.08	0.0064
8	138	5.47	+0.09	0.0081
9	151	5.20	-0.18	0.0324
10	160	5.09	-0.29	0.0841

Σ 53.84
mean 5.38
σ 0.16217

(注) E—電動力(m.v.)(攝氏 18°に補正せるもの)

D—平均PH價に對する偏差

D²—偏差の自乗

mean—平均PH價

σ—標準偏差

標準偏差の算出は次の式に依つた。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum D^2 f}{n}}$$

f—反復度數
n—相違數

以上に就て見るに、全體を通じPH價は最小五・〇九、最大五・六八、隣接二地點間の差異は最大〇・三三、最小〇・〇三を示し、地點によるPH價に多少の變動のある事を認める事が出来る。

次に以上の測定を行ひたる同地點の土壤に就て、新鮮状態にては土壤對水の比率一…一、風乾状態にては一…二として懸濁液を作り、ZORCHUP の K-type 電位差計により從來の如くキンヒドラン電極法にて測定し、同様平均 PH 價及び標準偏差を算出すれば、次の如くである。(第三表、第四表)

第三表 新鮮状態にて測定せる結果

No.	E. N. F. (m.v.)	PH	D	D ²
1	131.4	5.60	-0.10	0.0100
2	111.5	5.92	+0.22	0.0484
3	121.7	5.75	+0.05	0.0025
4	121.6	5.75	+0.05	0.0025
5	123.2	5.63	-0.07	0.0049
6	113.0	5.91	+0.21	0.0441
7	129.3	5.63	-0.07	0.0049
8	115.5	5.86	+0.16	0.0256
9	128.2	5.65	-0.06	0.0036
10	150.0	5.27	-0.43	0.1849

Σ 56.97
 mean 5.70
 σ 0.18174

第四表 風乾状態にて測定せる結果

No.	E. M. F. (m.v.)	PH	D	D ²
1	134.5	5.53	-0.03	0.0009
2	122.2	5.75	+0.19	0.0361
3	134.6	5.53	-0.03	0.0009
4	125.8	5.68	+0.12	0.0144
5	133.0	5.56	0	0
6	127.8	5.65	+0.09	0.0081
7	140.3	5.44	-0.12	0.0144
8	124.2	5.72	+0.16	0.0256
9	136.6	5.49	-0.07	0.0049
10	150.8	5.25	-0.31	0.0961

Σ 55.60
 mean 5.56
 σ 0.14192

自然状態、新鮮状態及び風乾状態にて測定せる各結果の關係を比較する爲に PH 價を並記して示せば次の如くであ

第五表 自然、新鮮、風乾の各状態に於ける測定値の比較

No.	自然状態 PH	新鮮状態 PH	風乾状態 PH
1	5.35	5.60	5.53
2	5.68	5.92	5.75
3	5.51	5.75	5.53
4	5.34	5.75	5.68
5	5.37	5.63	5.56
6	5.53	5.91	5.65
7	5.30	5.63	5.44
8	5.47	5.86	5.72
9	5.20	5.65	5.49
10	5.09	5.27	5.25
平均	5.38	5.70	5.56

即ち個々の値に就ては嚴密に一致しないが、大體に於て同傾向を示す事を認める事が出来る。

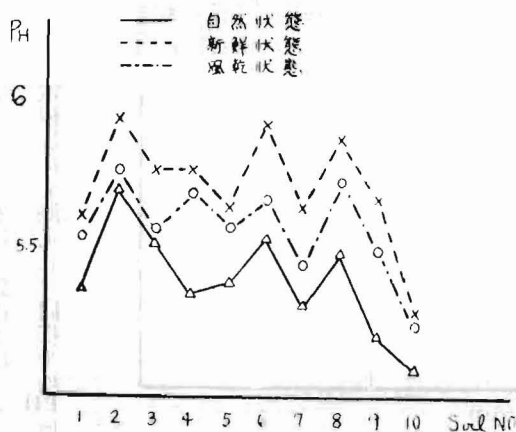
自然状態の結果が最も酸性に測定されたる事は水分含量の關係によるものと考へられ、T. FORSLÖW, A. V. (1) 氏の報告せる如く、新鮮状態及び風乾状態に於ける測定値は水素イオン濃度が蒸溜水による稀釋に影響せられたるも

る。(第五表)

何れの地點に於ても常に自然状態の測定法が最も酸性側の値を示し、風乾状態が之に次ぎ、新鮮状態が最もアルカリ性の値を示してゐる。之等三法に依る測定値の關係を明示する爲にグラフにて示せば、次の如くである。

(第一圖)

第一圖



のと認められる。

標準偏差は〇・二四—〇・一六であつて、大體同様なる値を示してゐる。測定時に於ける水田土壤の水分含量を示せば次の如くである。

土壤番號	水分含量 %
I	34.9
10	32.4
平均	33.7

(三) 畑地土壤に對する測定結果

水田土壤に對すると同様に、研究所圃場畑地に各二平方米毎に連續一〇地點を撰び、其中央部の地點の水素イオン濃度を測定し、之より平均PH價及び標準偏差を算出し表示すれば、次の如くである。(第六表)

第六表 自然狀態に於ける測定結果

No.	E. M. P. (m.v.)	PH	D	D ²
1	61	6.81	+0.63	0.3969
2	30	7.34	+1.16	1.3456
3	73	6.60	+0.42	0.1764
4	98	6.17	-0.61	0.0001
5	121	5.77	-0.41	0.1681
6	126	5.68	-0.50	0.0250
7	137	5.49	-0.69	0.4761
8	62	6.79	+0.61	0.3721
9	124	5.72	-0.46	0.2116
10	138	5.47	-0.71	0.5041

Σ 61.81
mean 6.18
σ 0.6063

全地域を通じPH價は最大七・三四、最小五・四七、隣接二地點間の差異は最大一・三、最小〇・〇九を示し、地點により著しい變動のある事を認める事が出来る。平均PH價は六・二二であつて、水田に比しアルカリ性を示す。標準偏差は〇・六〇・六三であつて、水田の場合より著しく大きく、之より畑地に於ける各地點のPH價變動の程度を察知する事が出来る。

次に水田の場合と同様に、自然狀態にて測定せると同地點の土壤を採取し、新鮮狀態及び風乾狀態に於て從來

の如くキンヒドロソ電極法にて其水素イオン濃度を測定し、之より平均PH價及び標準偏差を算出し並記すれば次の如くである。(第七表、第八表)

第七表 新鮮状態にて測定せる結果

No.	E. M. F. (m.v.)	PH	D	D ²
1	13.4	7.64	+0.72	0.5184
2	16.7	8.16	+1.24	1.5376
3	25.2	7.43	+0.51	0.2601
4	53.9	6.93	+0.01	0.0001
5	89.3	6.32	-0.60	0.0360
6	103.4	6.08	-0.84	0.7056
7	70.9	6.63	-0.20	0.0400
8	41.9	7.14	+0.22	0.0484
9	74.7	6.56	-0.36	0.1296
10	92.3	6.27	-0.65	0.4225

Σ 69.16
mean 6.92
σ 0.6117

第八表 風乾状態に於ける測定結果

No.	E. M. F. (m.v.)	PH	D	D ²
1	36.1	7.24	+0.60	0.0360
2	79.3	8.00	+1.36	1.8496
3	36.5	7.22	+0.58	0.3364
4	71.7	6.62	-0.02	0.0004
5	109.7	5.96	-0.68	0.4624
6	116.3	5.86	-0.78	0.6084
7	88.4	6.34	-0.30	0.0900
8	46.1	7.07	+0.43	0.1849
9	90.4	6.15	-0.49	0.2401
10	109.3	5.98	-0.66	0.3234

Σ 66.44
mean 6.64
σ 0.6423

以上新鮮状態及び風乾状態にて測定せる結果を自然状態に於ける測定値と比較する爲に、之等三法により得たるPH價を並記して示せば、次の如くである。(第九表)

第九表 自然、新鮮及び風乾の各状態
に於ける測定値の比較

No.	自然状態 PH	新鮮状態 PH	風乾状態 PH
1	6.81	7.64	7.24
2	7.34	8.16	8.00
3	6.60	7.43	7.22
4	6.17	6.63	6.62
5	5.77	6.32	5.96
6	5.68	6.08	5.86
7	5.49	6.63	6.34
8	6.79	7.14	7.07
9	5.72	6.56	6.15
10	5.47	6.27	5.98
平均	6.18	6.92	6.64

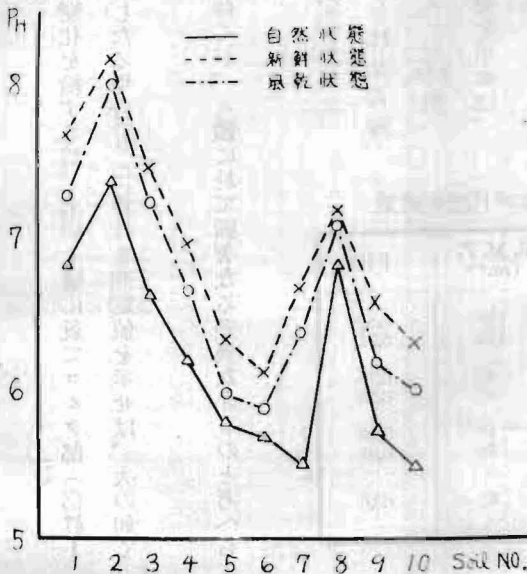
此圖より、水田に於けると同様に、個々の値に就ては嚴密に一致しないが、大體に於ては同様なる傾向を示せる事を認められる。

標準偏差は○・六〇—○・六四であつて大體一致し、水田の場合に比すれば何れも著しく大である。

(四) 測定の際電極部挿入の程度による差異及び土壤縱

キンヒドロン電極法に依る自然状態に於ける土壤の酸素イオン濃度測定法に就て

第二圖



以上に就て見るに、自然状態に於ける測定値が最も酸性を示し、風乾状態之に次ぎ、新鮮状態の最もアルカリ性なる事は水田に於ける傾向と全く同様であるが、各状態に於ける測定値の差は水田の場合に比すれば更に大である。之等の關係を簡單に示す爲にグラフとして表せば、次の如くである。(第二圖)

斷層のPH測定結果

測定に當り、土壤中に挿入する電極部の深度の差異によるPH價の變化を検する爲、水田土壤に就てコルク部（寫眞I中K）が僅かに土壤中に没する程度（a）と、尙二三種下部に挿入したる場合（b）に於ける測定値を示せば、次の如くである。（第十表）

第十表 電極部挿入の程度によるPHの變化

No.	深 度	E. M. F. (m.v.)	PH
1	{ a b	145	5.35
		150	5.27
2	{ a b	146	5.34
		149	5.28
3	{ a b	151	5.20
		161	5.08

總

括

深く挿入せる場合稍酸性に傾くが、大體に於て顯著なる差異なきものと考へられる。

次に土壤縱斷層のPH價を測定する爲に、畑地を約二尺掘下げて露出せられたる四層に就き、側部より電極を挿入してPH價（寫眞II參照）を測定せる結果を示せば、下表の如くである。（第十一表）

即ち研究所圃場に於ては深さと共にアルカリ性を示す事を認められる。

第十一表 縱斷層のPH測定結果

縱斷層	深 度 (cm.)	E. M. F. (m.v.)	PH
I	{ a 6	119	5.80
	{ b 19	112	5.91
II	{ a 25	99	6.15
	{ b 40	62	6.79
III	{ a 50	48	7.03
	{ b 58	50	6.84
IV	a 63	52	69.6

(二) 既に報告せるキンヒドロソ電極法による自然狀態に於ける酸素イオン濃

度測定用電極部に改良を加へ、測定を容易ならしめた。

(二) 研究所圃場の水田及び畑地に就き、各一〇地點の水素イオン濃度を自然状態、新鮮状態及び風乾状態の下に測定せるに、何れも自然状態の結果が最も酸性を示し、風乾状態、新鮮状態の順序にアルカリ側の値を得た。之等各地點測定値の増減状態を各測定法に就て比較すれば、嚴密には一致せざるも大體同様なる傾向を示し、各測定法による値の差異は水田よりも畑地に於て大である。

(三) 測定に當り土壤中に挿入する電極部の深度の差異は測定値に著しき影響なく、土壤縱斷層に就ては研究所圃場は深層に向ふに従ひアルカリ側に傾く事を認めた。

(四) 此の裝置は通常溶液は勿論土壤の自然状態に於ける水素イオン濃度測定に正確に使用し得る事を認めた。
附記：同裝置は鳥津製作所科學器械部の製造によるものである。

参考文献

- 1) THOMSON, A. V., Zeit. für Pflanzenernährung u. Düng.-Teil A, Bd. 30, S. 74, 1931.
2) 坂野, 辻 農學研究 第二十四號 290—292頁 昭和十年

(昭和十一年六月八日)